



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-156192

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 38/60

B 0 1 J 38/60

B 0 1 D 53/86

Z A B

21/06

Z A B A

53/94

21/20

53/96

B 0 1 D 53/36

Z A B

B 0 1 J 21/06

Z A B

1 0 2 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-323056

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 12 月 3 日

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 幸村 明憲

東京都江東区豊洲三丁目 2 番 16 号 石川島

播磨重工業株式会社豊洲総合事務所内

(72) 発明者 早川 由美

神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 矢嶋 史朗

神奈川県横浜市磯子区新中原町 1 番地 石

川島播磨重工業株式会社技術研究所内

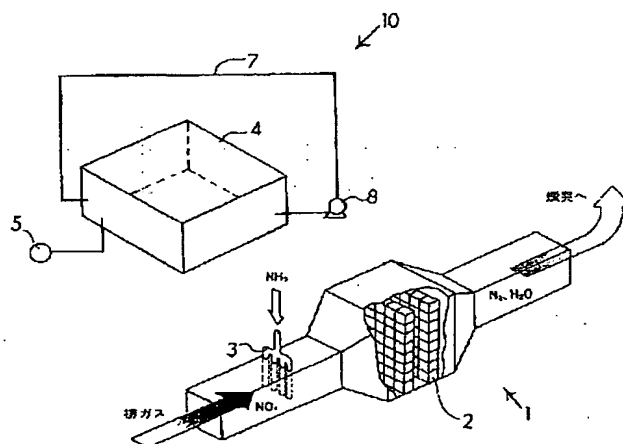
(74) 代理人 弁理士 絹谷 信雄

(54) 【発明の名称】 脱硝触媒の活性再生方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、比較的廉価かつ処理の容易な薬剤によって使用済み脱硝触媒の洗浄を行い、その活性を再生する脱硝触媒の活性再生方法及び装置を提供することである。

【解決手段】 重質油焚きボイラ等での使用により N a, K 分が付着して脱硝率が低下し、また燃料中に含まれるバナジウム分が付着して S O<sub>3</sub> 転化率が上昇した脱硝触媒を再生する脱硝触媒の活性再生方法において、上記脱硝触媒を 0.1 ~ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ~ 20% 硫酸水溶液で洗浄する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重質油焚きボイラ等での使用により Na, K 分が付着して脱硝率が低下し、また燃料中に含まれるバナジウム分が付着して  $\text{SO}_3$  転化率が上昇した脱硝触媒を再生する脱硝触媒の活性再生方法において、上記脱硝触媒を 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で洗浄することを特徴とする脱硝触媒の活性再生方法。

【請求項 2】 上記脱硝触媒を上記 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で洗浄する前に水で洗浄し、上記触媒に付着した Na, K 分を除去する請求項 1 記載の脱硝触媒の活性再生方法。

【請求項 3】 燃料中に含まれるバナジウム分が付着して  $\text{SO}_3$  転化率が上昇した脱硝触媒の性能及び活性を再生する脱硝触媒の活性再生装置において、上記脱硝触媒を収容すると共に 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で満たされる洗浄槽と、上記洗浄槽に 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液と 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液とを洗浄液として供給する洗浄液供給手段と、上記洗浄液を循環する洗浄液循環手段とを備えたことを特徴とする脱硝触媒の活性再生装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、脱硝装置の脱硝触媒を洗浄してその活性を再生させる脱硝触媒の活性再生方法及び装置に係り、特に、脱硝触媒を先ず水で洗浄して触媒に付着した Na, K 分を溶出させ、次にこの脱硝触媒を 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で洗浄して触媒に付着したバナジウム分を溶出させて触媒を再生する脱硝触媒の活性再生方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 石炭、重油等を燃料とするボイラ燃焼システムにおいては、排ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除去するため、ボイラの後段に脱硝装置が設けられる。脱硝装置内には、酸化チタンを主成分とする脱硝触媒がハニカム形状に形成され、この脱硝触媒の上流でアンモニア（還元剤）を排ガス中に注入し、排ガスが触媒層を通過することで、 $\text{NO}_x$ （主に  $\text{NO}$ ）がアンモニアによって窒素に還元されて、脱硝が行われる（図 1 参照）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、硫黄分の高い重質油等の燃料を使用する場合、燃料中に含まれるバナジウム (V) 分が排ガスを飛来して上記の脱硝装置の触媒に付着して蓄積することにより、 $\text{SO}_3$  転化率 ( $\text{SO}_2$  が  $\text{SO}_3$  に転化される率) が経時的に上昇し、脱硝装置出口付近での  $\text{SO}_3$  濃度が上昇する。脱硝装置から排出される排ガス中の  $\text{SO}_3$  濃度が上昇すると、排ガス温度が  $\text{SO}_3$  の酸露点以下に下がったとき後段のダクト等の腐食（酸食）を引き起こすと共に、残存  $\text{NH}_3$

と  $\text{SO}_3$  とが反応して生成した酸性硫酸 ( $\text{NH}_4 \text{HSO}_4$ ) が GAH 等に付着してダスト閉塞を引き起こしたり、EP で除去しきれなかったヒューム状の酸性硫酸が白煙となって煙突から排出される等の問題の原因となる。

【0004】 また、ボイラ燃料中の Na, K 等のアルカリ分が触媒に付着して蓄積することにより、触媒が被毒されてその脱硝活性が低下するという問題が生じる。そして、このアルカリ分の付着による脱硝性能の低下と、上述のバナジウム分の付着による  $\text{SO}_3$  転化率の上昇とが、脱硝触媒の活性（性能）低下の主な要因となっている。

【0005】 従って、このように活性の低下した脱硝触媒の脱硝性能を回復する必要があるが、従来においては、単に使用済み触媒を新品と交換して問題の解決を図ることが一般的であった。しかし、この場合、経済的負担が大きいという欠点がある。また、使用済み触媒を硫酸等の他の有機酸溶液で洗浄することにより再生する方法が試みられているが（特公平 4-21545 号公報）、硫酸は毒性を有し COD (chemical oxygen demand) も高いことから、その排水処理が容易でない。

【0006】 そこで、本発明の目的は、比較的廉価かつ処理の容易な薬剤によって使用済み脱硝触媒の洗浄を行い、その活性を再生する脱硝触媒の活性再生方法及び装置を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために請求項 1 の発明は、重質油焚きボイラ等での使用により Na, K 分が付着して脱硝率が低下し、また燃料中に含まれるバナジウム分が付着して  $\text{SO}_3$  転化率が上昇した脱硝触媒を再生する脱硝触媒の活性再生方法において、上記脱硝触媒を 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で洗浄するように構成されている。

【0008】 請求項 2 の発明は、上記脱硝触媒を上記 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で洗浄する前に水で洗浄し、上記触媒に付着した Na, K 分を除去するように構成されている。

【0009】 請求項 3 の発明は、燃料中に含まれるバナジウム分が付着して  $\text{SO}_3$  転化率が上昇した脱硝触媒の性能及び活性を再生する脱硝触媒の活性再生装置において、上記脱硝触媒を収容すると共に 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液及び 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液で満たされる洗浄槽と、上記洗浄槽に 0.1 ～ 30% クエン酸水溶液と 0.1 ～ 20% 硫酸水溶液とを洗浄液として供給する洗浄液供給手段と、上記洗浄液を循環する洗浄液循環手段とを備えて構成されている。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適実施の形態を添付図面により説明する。

【0011】 石炭、重油、ガス等を燃料とするボイラ燃

焼システムにおいては、排ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除去するため、ボイラの後段に脱硝装置が設けられる。図1に、そのような脱硝装置1が概略的に示されている。脱硝装置1の上流側には図示されないボイラ等が接続され、その下流側には同じく図示されない後段の諸装置 (エアヒータ, EP, 脱硫装置あるいは煙突等) が接続される。

【0012】脱硝装置1の内部には、酸化チタンを主成分とする脱硝触媒2が触媒バスケット (図示されず) に収容されて設置されている。また、脱硝装置1の入口部には、 $\text{NH}_3$  注入装置3が図示されるように接続され、 $\text{NH}_3$  注入装置3は、脱硝装置1入口部のダクトを介して脱硝装置1に導入される排ガス中にアンモニアを注入するように構成される。

【0013】脱硝装置1に隣接して、使用済みの脱硝触媒を洗浄するための洗浄槽4が設置される (図1参照)。洗浄槽4には、脱硝触媒2を洗浄 (本洗浄) するとき洗浄槽4に0.1~30%クエン酸水溶液と0.1~20%硫酸水溶液とを洗浄液として供給する洗浄液供給手段5が接続される。なお、この洗浄液供給手段5を、0.1~30%クエン酸水溶液を供給するクエン酸水溶液供給手段 (図示されず) と、0.1~20%硫酸水溶液を供給する硫酸水溶液供給手段 (図示されず) とに分離して構成してよいのは勿論である。洗浄槽4には、また、洗浄槽4内の洗浄液をポンプ8を介して循環する洗浄液循環手段7が、図示されるように設けられる。

【0014】この洗浄槽4及びこれに付随の上記の各手段5, 7, 8が、本発明の脱硝触媒活性再生装置10を構成する。

【0015】なお、この脱硝触媒活性再生装置10を可動に構成し、これを脱硝装置1の脱硝触媒2を洗浄するときだけ脱硝装置1に隣接した位置に移動させてよいのは、勿論である。また、本発明の脱硝触媒活性再生装置10を脱硝装置1から離れた場所に設置し、脱硝装置1から取り外した脱硝触媒2を脱硝触媒活性再生装置10に移送して洗浄を行ってもよい。

【0016】燃料が燃焼されて発生した排ガスが、脱硝装置1に導入される。このとき $\text{NH}_3$  注入装置3によって、排ガスに $\text{NH}_3$  が注入される。脱硝装置1に導入された排ガス及び $\text{NH}_3$  は、脱硝触媒2において酸化チタン等の脱硝触媒に接触する。すると、排ガス中に含まれる窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 及び $\text{NH}_3$  が脱硝触媒に接触することにより、 $\text{NO}_x$  (主に $\text{NO}$ ) が $\text{NH}_3$  によって窒素に還元されて、脱硝が行われる。

【0017】このように脱硝処理された排ガスは、後段の諸装置 (脱硫装置, 煙突等) に導入され、最終的には大気排出される。

【0018】さて、上記の脱硝処理過程において、脱硝装置1の脱硝触媒2には、燃料中に含まれるバナジウム (V) 分及びアルカリ (Na, K) 分が付着して、上述

のように触媒の脱硝活性を低下させる。

【0019】そこで、本発明の脱硝触媒の活性再生方法においては、上記の脱硝触媒活性再生装置10によって、脱硝触媒2に付着したV分及びNa, K分 (以下、Na分と称する) を洗浄・除去することにより、活性 (性能) の低下した脱硝触媒の活性の再生を図る。以下、その方法を説明する。

【0020】まず、V分, Na分等が付着して触媒活性の低下した脱硝触媒2を、クレーン等により脱硝装置1から取り出し、洗浄前の準備作業として、エアブローによる煤塵除去 (エアブロー) 及び水による予備洗浄を行う。エアブローにより、(脱硝) 触媒2に付着した煤塵等が除去され、又、水による予備洗浄により、Na分等のアルカリ分が溶出する。

【0021】煤塵及びNa分等を除去された触媒2は、次に、洗浄槽4内に移される。洗浄液供給手段5によって、0.1~30%クエン酸水溶液と0.1~20%硫酸水溶液とが、洗浄槽4内に洗浄液として供給される。このとき、0.1~30%クエン酸水溶液と0.1~20%硫酸水溶液とを、それぞれ別々の供給手段によって洗浄槽4内に供給してよいのは勿論である。洗浄槽4内に供給された洗浄液は、洗浄液循環手段7により、ポンプ8を介して適宜循環され、この結果触媒2が洗浄液によって効果的に洗浄される (本洗浄)。

【0022】上記の本洗浄において、洗浄槽4に0.1~30%クエン酸水溶液及び0.1~20%硫酸水溶液が供給されると、洗浄槽4内に酸性且つ還元性の雰囲気をもたらされる。この酸性且つ還元性の雰囲気においては、図3に示されるようにバナジウムがイオン化し易くなるので、触媒2に付着していたバナジウム分がイオン化して溶出し、結果的にV分等が触媒2から除去される。また、この本洗浄によって、予備洗浄で除去しきれなかったNa分等が確実に除去される。

【0023】上述のように、本洗浄において使用されるクエン酸水溶液の濃度は、0.1~30%であるのが望ましく、一方、硫酸水溶液の濃度は、0.1~20%であるのが望ましい。また、洗浄時間は0.1~4時間、固液比

( (洗浄) 溶液の体積 / 触媒の体積 ) は0.5~7倍容量が適当であるが、これらの条件は、洗浄される触媒の状態、洗浄液の濃度等によって適宜変更してよい。洗浄時の温度については、常温~60℃が望ましい。

【0024】図2に、この本洗浄を、固液比3もしくは7、洗浄温度60℃、洗浄時間2時間という条件の下、1) 4%クエン酸水溶液のみ、固液比3、2) 10%クエン酸水溶液のみ、固液比3、3) 10%クエン酸水溶液+4.6%硫酸水溶液、固液比3、4) 15%クエン酸水溶液+10%硫酸水溶液、固液比3、5) 15%クエン酸水溶液+10%硫酸水溶液、固液比7、6) 20%クエン酸水溶液のみ、固液比3の6つのパターンで行ったときの実験結果が、脱硝率再生率、 $\text{SO}_3$  転化率再生率及び触媒V2

O<sub>5</sub> 洗浄率について示されている。

【0025】ちなみに、

【0026】

【数1】

$$\text{脱硝率再生率(\%)} = \frac{(\text{洗浄後の脱硝率}) - (\text{洗浄前の脱硝率})}{(\text{フレッシュ触媒の脱硝率}) - (\text{洗浄前の脱硝率})} \times 100$$

$$\text{SO}_3 \text{転化率再生率(\%)} = \frac{(\text{洗浄前のSO}_3 \text{転化率}) - (\text{洗浄後のSO}_3 \text{転化率})}{(\text{洗浄前のSO}_3 \text{転化率}) - (\text{フレッシュ触媒のSO}_3 \text{転化率})} \times 100$$

$$\text{触媒 V}_2\text{O}_5 \text{ 洗浄率} = \frac{(\text{洗浄前の触媒 V}_2\text{O}_5 \text{ 濃度}) - (\text{洗浄後の触媒 V}_2\text{O}_5 \text{ 濃度})}{(\text{洗浄前の触媒 V}_2\text{O}_5 \text{ 濃度}) - (\text{フレッシュ触媒の触媒 V}_2\text{O}_5 \text{ 濃度})} \times 100$$

【0027】である。

【0028】図2から明らかなように、6つの実験パターンの全ての場合において脱硝率再生率は100%であった。すなわち、触媒2に付着していたNa<sub>2</sub>O等のアルカリ分が、予備洗浄及び本洗浄によってほぼ完全に除去されることが判明した。また、触媒2を15%クエン酸水溶液+10%硫酸水溶液、固液比3で洗浄した場合及び15%クエン酸水溶液+10%硫酸水溶液、固液比7で洗浄した場合においては、共にSO<sub>3</sub>転化率再生率が83%以上、触媒V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>洗浄率が84.9%という良好な結果が得られている。

【0029】つまり、本発明の脱硝触媒の活性再生方法に基づき、脱硝触媒を水で予備洗浄した後に0.1~30%クエン酸水溶液及び0.1~20%硫酸水溶液を用いて本洗浄を行った場合、従来の稀酸を用いた洗浄に比肩する優れた洗浄効果がもたらされ、脱硝率が100%に回復すると共にSO<sub>3</sub>転化率が大きく減少し、SO<sub>3</sub>転化率においてもほぼ使用前のフレッシュな状態に戻る(再生される)。

【0030】なお、本実施の形態においては、本洗浄の準備作業としてのエアブロー及び予備洗浄を洗浄槽4の外で行うが、これを触媒2を洗浄槽4内に設置してから、洗浄槽4内で行ってもよいのは勿論である。また、洗浄槽4内の洗浄液を循環する洗浄液循環手段7として、ポンプによる循環以外の他の循環手段を用いてもよいのは勿論である。

【0031】上記のように本洗浄が行われてV分及びNa分等の除去が終了した後、脱硝触媒2は、再び水によって洗浄される。これによって、(本洗浄で硫酸水溶液が使用されたため)脱硝触媒2に付着している可能性のある硫酸が洗い落とされる(すすぎ)。すすぎが終了すると、洗浄槽4からクレーン等で取りだされて乾燥される(自然乾燥)。乾燥の終了した脱硝触媒2は、脱硝装置1内に再び設置される。

【0032】なお、上記のすすぎ及び乾燥について、乾燥を(すすぎ液を抜いた)洗浄槽4内で行う、あるいは乾燥を乾燥機(図示されず)によって迅速に行う等の種

々の変更が可能であることは、勿論である。

【0033】以上、本発明の脱硝触媒の活性再生方法及びこれに基づく脱硝触媒の活性再生装置によれば、V分及びNa分等が付着して活性の低下した脱硝装置の脱硝触媒を先ず水で洗浄してNa分等を除去し、次にこの触媒を0.1~30%クエン酸水溶液及び0.1~20%硫酸水溶液で洗浄してV分等を除去することにより、脱硝触媒のSO<sub>3</sub>転化率を低下させると共に脱硝率を上昇させ、触媒の活性をほぼ完全に回復させることができる。つまり、本発明の脱硝触媒の活性再生方法により、活性の低下した使用済み脱硝触媒の(上昇した)SO<sub>3</sub>転化率及び(低下した)脱硝率を、フレッシュな脱硝触媒のSO<sub>3</sub>転化率及び脱硝率とほぼ同程度まで低下あるいは向上できる。

【0034】

【発明の効果】以上、要するに、本発明に係る脱硝触媒の活性再生方法及び装置によれば、以下の優れた効果がもたらされる。

【0035】(1) バナジウム分が付着してSO<sub>3</sub>転化率が上昇した使用済み脱硝触媒を0.1~30%クエン酸水溶液と0.1~20%硫酸水溶液とを用いて洗浄することにより、バナジウム分が容易にイオン化して触媒から溶出する。その結果、洗浄された触媒のSO<sub>3</sub>転化率が大幅に低下し、約84%という高い再生率でフレッシュな触媒に近い状態に再生される。よって、SO<sub>3</sub>の増加が原因となって起こるダクトの腐食、酸性硫酸の発生が防止される。

【0036】(2) Na分等のアルカリ分が付着して脱硝性能の低下した(すなわち、活性の低下した)使用済み脱硝触媒を水で洗浄することにより、アルカリ分が溶出して触媒から除去される。その結果、洗浄された触媒の脱硝率が、フレッシュな脱硝触媒と同程度に向上する。

【0037】(3) 本発明の方法において用いられるクエン酸は無害な有機酸であり、この点でも、毒性の強い稀酸等を用いる従来の方法より優れている。

【0038】(4) 触媒を0.1~30%クエン酸水溶液及び0.1~20%硫酸水溶液で洗浄する本発明の場合、洗浄後

の処理が簡便（水によるすすぎと自然乾燥のみ）であるにもかかわらず、極めて高い脱硝率再生率（100%）及び  $\text{SO}_3$  転化率再生率（84.0%）が得られる。一方、稀酸等を用いる従来の方法の場合、所望の脱硝率再生率を達成するためには、洗浄した触媒を触媒活性成分であるタングステン化合物の溶液に含浸してタングステン化合物を担持させた後、定着のため焼成する必要がある、この点でも、本発明の脱硝触媒活性再生方法の方が優れている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の脱硝触媒の活性再生装置及びこれが付随する脱硝装置の概略図（一部断面図）である。

【図 2】 本発明の脱硝触媒の活性再生方法において、ク

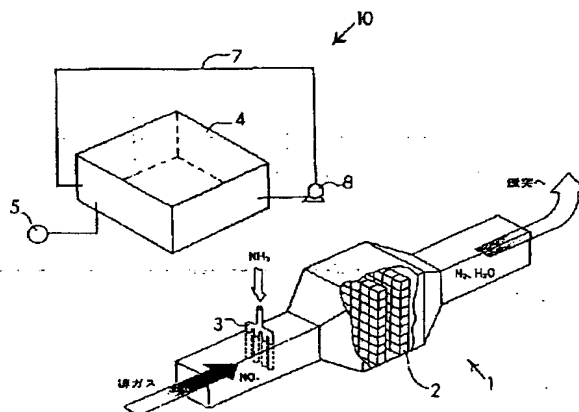
エン酸水溶液濃度、硫酸水溶液濃度及び固液比の異なる 6 つのパターンで洗浄した場合の脱硝率再生率、 $\text{SO}_3$  転化率再生率及び触媒  $\text{V}_2\text{O}_5$  洗浄率を示す図である。

【図 3】  $\text{V}_2\text{O}_5$ （及びその他のバナジウム酸化物）が、 $\text{pH}$  及び酸化還元雰囲気の変化に伴いどのようにイオン化されるかを示す図である。

【符号の説明】

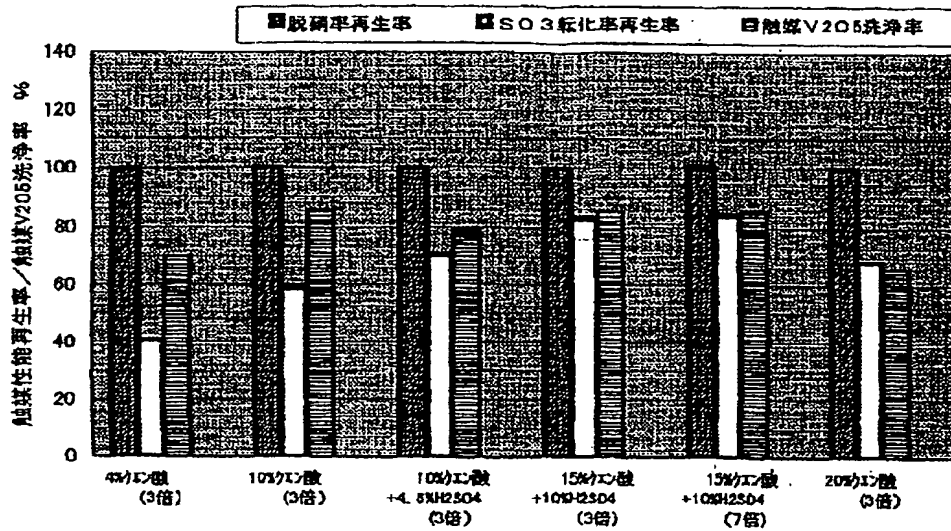
- 2 脱硝触媒
- 4 洗浄槽
- 5 洗浄液供給手段
- 7 洗浄液循環手段
- 10 脱硝触媒活性再生装置

【図 1】



BEST AVAILABLE COPY

【図2】



触媒洗浄による触媒性能回復率／触媒V2O5洗浄率

|                                                                | 脱硫酸率 | 再生率   | SO3転化率 | 再生率  | 触媒V2O5 | 洗浄率  |
|----------------------------------------------------------------|------|-------|--------|------|--------|------|
| フレッシュ                                                          | 80.8 |       | 0.65   |      | 0.30   |      |
| 抜き取り触媒                                                         | 78.7 |       | 4.90   |      | 0.83   |      |
| 4% HNO <sub>3</sub> (3倍)                                       | 81.2 | 100.0 | 3.18   | 40.5 | 0.46   | 69.8 |
| 10% HNO <sub>3</sub> (3倍)                                      | 82.0 | 100.0 | 2.40   | 58.8 | 0.38   | 84.9 |
| 10% HNO <sub>3</sub> + 4.6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3) | 82.3 | 100.0 | 1.90   | 70.6 | 0.41   | 79.2 |
| 15% HNO <sub>3</sub> + 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)  | 82.4 | 100.0 | 1.36   | 83.3 | 0.38   | 84.9 |
| 15% HNO <sub>3</sub> + 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7)  | 82.3 | 100.0 | 1.33   | 84.0 | 0.38   | 84.9 |
| 20% HNO <sub>3</sub> (3倍)                                      | 82.3 | 100.0 | 2.00   | 68.2 | 0.48   | 66.0 |

## &lt;触媒洗浄条件&gt;

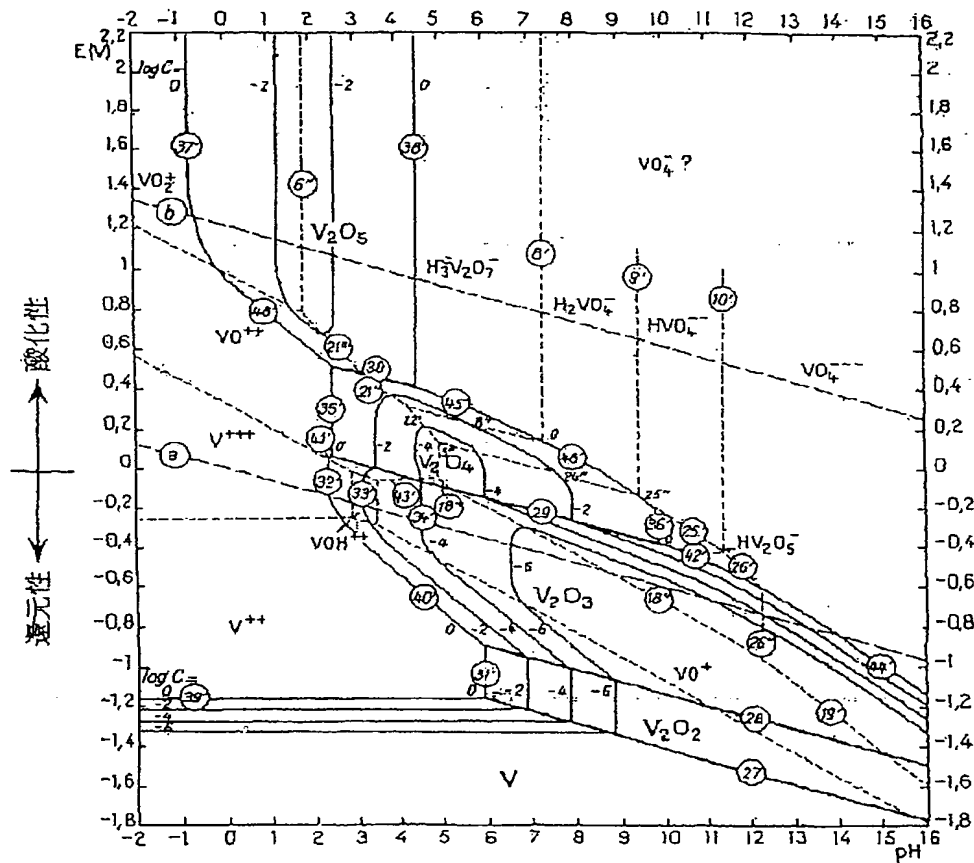
洗浄触媒寸法 : 20□×100L×7本  
 洗浄液比 : 洗浄触媒の3倍／7倍容量  
 洗浄温度 : 60℃  
 洗浄時間 : 2時間

## &lt;触媒性能計測条件&gt;

AV値 : SO3転化率計測 : 8.1 mCN/m<sup>2</sup>h  
 : 脱硫酸率計測 : 12.5 mCN/m<sup>2</sup>h  
 炉入温度 : 380℃  
 NH3/NO : 0.83

BEST AVAILABLE COPY

【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

B O 1 J 21/20

BEST AVAILABLE COPY